

文章编号: 1000-0747(2018)05-0869-05 DOI: 10.11698/PED.2018.05.13

# 砂岩储集层低矿化度水驱提高采收率机理及黏土对采收率的影响

AL-SAEDI Hasan<sup>1,2</sup>, FLORI Ralph<sup>1</sup>

(1. Missouri University of Science and Technology, Rolla, MO 65401, USA; 2. Missan Oil Company, Missan, Amara 62001, Iraq)

**摘要:** 利用色谱柱制备了普通砂岩岩心和不含黏土的砂岩岩心, 通过室内岩心驱替实验研究砂岩储集层低矿化度水驱提高原油采收率的机理, 并分析黏土对采收率的影响。首先向岩心中注入矿化度为 100 000 mg/L 的高矿化度盐水, 以模拟地层水, 然后在不同温度下注入矿化度为 1 000 mg/L 的低矿化度盐水, 记录色谱柱流出物中  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{CH}_3\text{COO}^-$  的浓度和 pH 值。研究表明, 低矿化度水驱过程中, 不含黏土的砂岩岩心也出现羧酸与砂体分离现象, 只是不像含黏土的砂岩岩心那样明显, 且  $\text{Ca}^{2+}$  解吸现象显著, 这表明在不存在黏土的情况下, 低矿化度水驱也能获得更高的采收率; 与高矿化度水驱相比, 低矿化度水驱过程中流出物 pH 值显著增加, 且随着温度的升高, 流出物 pH 值和  $\text{Ca}^{2+}$  浓度变小; 低矿化度水驱时砂岩岩心的亲水性比高矿化度水驱时更强。图 6 表 1 参 20

**关键词:** 砂岩储集层; 低矿化度水驱; 提高采收率; 水岩反应; 润湿反转; 黏土影响

中图分类号: TE341 文献标识码: A

## Enhanced oil recovery of low salinity water flooding in sandstone and the role of clay

AL-SAEDI Hasan, FLORI Ralph

(1. Missouri University of Science and Technology, Rolla, MO 65401, USA; 2. Missan Oil Company, Missan, Amara 62001, Iraq)

**Abstract:** Sandstone core and free clay sandstone core were prepared in chromatography columns, and core flooding experiments were done on them to determine the EOR mechanisms of low salinity water flooding and analyze the effect of clay on recovery factor. First, brine with high salinity of 100 000 mg/L was injected to simulate formation water. Then, low salinity water of 1 000 mg/L was injected at different temperatures. Concentrations of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  and pH of the fluid flowing out of the chromatography column were recorded. The study showed that during flooding of the free clay core with low salinity water, the carboxylic acid detached from the sand, albeit not as great as that of the clay-containing cores. It showed a noteworthy desorption of  $\text{Ca}^{2+}$  from the free clay core surface, which indicated that low salinity water flooding got high recovery in sandstone reservoirs without clay. Compared with high salinity water flooding, in the low salinity water flooding, the pH of produced fluid increased significantly; as the temperature increased, the pH and  $\text{Ca}^{2+}$  concentration of the produced fluid decreased; and the hydrophilic property of the sandstone was stronger.

**Key words:** sandstone reservoir; low salinity water flooding; enhanced oil recovery; water-rock reaction; wettability alteration; clay

引用: AL-SAEDI H, FLORI R. 砂岩储集层低矿化度水驱提高采收率机理及黏土对采收率的影响[J]. 石油勘探与开发, 2018, 45(5): 869-873.

AL-SAEDI H, FLORI R. Enhanced oil recovery of low salinity water flooding in sandstone and the role of clay[J]. Petroleum Exploration and Development, 2018, 45(5): 869-873.

## 0 引言

砂岩润湿反转机理包括矿物溶解<sup>[1]</sup>、多组分子交换<sup>[2]</sup>、双层膨胀<sup>[3]</sup>、黏土表面有机物解吸<sup>[4]</sup>、界面张力降低<sup>[5]</sup>以及微粒运移<sup>[6]</sup>。砂岩储集层中黏土的存在对产量有显著影响<sup>[2-6]</sup>。注入水的化学组分是影响产量的另一个主导因素<sup>[4,7-8]</sup>。然而, 对于砂岩储集层提高采收率的主要机理, 尚无统一意见<sup>[4,8-9]</sup>。这主要是因为提高采收率过程存在多种作用, 目前尚未见同时考虑多种水岩反应的实验和数值模拟研究。

储集层化学非均质性也对采收率有一定影响。室内实验和现场实践显示, 对碳酸盐岩<sup>[10-11]</sup>和砂岩<sup>[5,12]</sup>油藏应用低矿化度水驱提高原油采收率时, 采收率增量差异显著。天然多孔介质中矿物通常在空间上分布不均匀, 且分布模式具有随机性, 可能均匀分布, 也可能聚集式分布<sup>[13-14]</sup>。一方面, 物理非均质性使流场发生改变, 进而改变了离子的空间分布<sup>[15]</sup>。另一方面, 化学非均质性使矿物溶解速度<sup>[16-17]</sup>和吸附/解吸作用<sup>[18]</sup>发生显著改变。物理非均质性和化学非均质性相结合会对水岩反应及润湿反转产生显著影响。然而, 对于

低矿化度水驱过程中储集层的物理和化学非均质性对水岩反应和润湿反转的影响, 尚未进行综合研究。

本文尝试对砂岩低矿化度水驱过程中矿物成分和水化学性质对水岩反应及润湿反转的影响进行量化分析。分别采用填充物中含黏土和不含黏土的色谱柱研究在不同温度下含黏土砂岩和不含黏土砂岩低矿化度水驱机理, 分析黏土对提高采收率的影响。

## 1 实验方法

### 1.1 岩心制备

在色谱柱中填充矿物以制备砂岩岩心。不含黏土砂岩岩心的成分为纯石英, 含黏土砂岩岩心的成分为5%伊利石+5%高岭石+90%石英。岩心长度均为6.3 cm, 直径均为1.5 cm。为了避免色谱柱中产生气泡从而改变渗透率, 采用湿式填充法<sup>[19]</sup>。色谱柱端口连接处配备精滤器, 以防止矿物颗粒移出色谱柱。

### 1.2 水驱

首先使用高矿化度盐水冲洗色谱柱, 再使用添加了10 μmol 醋酸钠的相同高矿化度盐水将其在70 °C下老化1周。这样可以使羧基物质最大限度地吸附到岩心表面, 以此来模拟羧基物质与储集层的黏合。羧酸的作用如图1所示。然后, 用注射泵从色谱柱底部向上注入高(或低)矿化度盐水直至流出物的pH值稳定。注入过程中在色谱柱出口处收集水样, 以便进行离子浓度分析。每次实验后, 在相同条件下将色谱柱静置1周, 使岩心样品恢复到其初始状态。整个实验过程在1个可设定温度的烘箱中完成。

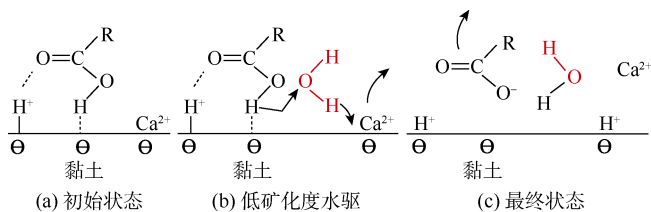


图1 低矿化度水驱时黏土表面羧酸的作用示意图<sup>[4]</sup>

### 1.3 化学分析

使用2000D电感耦合等离子体发射光谱仪测定流出物中Ca<sup>2+</sup>的浓度。使用Dionex DX-120离子色谱装置测定流出物中CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>的浓度。

### 1.4 盐水制备

将CaCl<sub>2</sub>和NaCl试剂溶解到去离子水中, 制备高矿化度盐水。将NaCl试剂溶解到去离子水中, 制备低矿化度盐水。盐水成分如表1所示。

### 1.5 采收率测试

首先使用高矿化度盐水冲洗色谱柱并饱和油, 再

表1 高矿化度和低矿化度盐水成分

名称	浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	
	高矿化度盐水	低矿化度盐水
Na <sup>+</sup>	35 000	350
Cl <sup>-</sup>	60 000	600
Ca <sup>2+</sup>	4 500	0
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	820	0
溶解性固体总量	98.320	1.182
矿化度	100 000	1 000

在70 °C条件下老化1周。然后, 将高矿化度盐水注入到色谱柱中, 再注入低矿化度盐水。根据流出物测算采收率。

### 1.6 润湿性测量

本文采用笔者自主研究的新方法<sup>[20]</sup>测量润湿性。

## 2 实验结果及讨论

### 2.1 不含黏土的砂岩岩心

#### 2.1.1 流出物化学分析结果

不含黏土的砂岩岩心的渗透率为602×10<sup>-3</sup> μm<sup>2</sup>, 使用高矿化度盐水测得的孔隙度为33.64%。25 °C下, 首先使用高矿化度盐水驱替, 测得色谱柱流出物pH值为7.26。然后使用低矿化度盐水驱替, 测得pH值升高到9.77。再使用最初的高矿化度盐水驱替, pH值回落到7.29。由此可见, 使用高矿化度盐水和低矿化度盐水驱替时, 流出物的pH值相差约2.5。流速高时, pH值达到稳定需要更长的时间。

70 °C下, 最初使用高矿化度盐水驱替时, 流出物pH值为7.28。换成低矿化度盐水后, 流出物pH值为9.72。再换成最初的高矿化度盐水时, pH值又回落到7.28。可见, 使用高矿化度盐水和低矿化度盐水驱替时pH值相差高达2.44。

90 °C下, 使用高矿化度盐水驱替时, pH值稳定在7.23。换成低矿化度盐水时, pH值升高并稳定在9.32。再换成最初的高矿化度盐水时, pH值变回7.23。

120 °C下, 使用高矿化度盐水驱替时, pH值为7.15。换成低矿化度盐水时, pH值升高并稳定在9.20。再换成最初的高矿化度盐水时, pH值最终回落到7.15。

传统上认为使用低矿化度盐水驱替时流出物pH值升高的原因是吸附在黏土表面的Ca<sup>2+</sup>被替换成了H<sup>+</sup>。本文中不含黏土的情况下观察到了相同的趋势, 笔者把这种现象归因于吸附在带负电荷的石英表面的Ca<sup>2+</sup>和Na<sup>+</sup>被替换成了H<sup>+</sup>。

由表1可知, 低矿化度盐水中不含Ca<sup>2+</sup>, 而使用

低矿化度盐水驱替时流出物中含有  $\text{Ca}^{2+}$  (见图 2), 证实了  $\text{Ca}^{2+}$  的解吸。 $\text{Ca}^{2+}$  的解吸主要是  $\text{Ca}^{2+}$  与  $\text{H}^+$  在带负电荷的石英表面发生离子交换的结果。

对在含  $10 \mu\text{mol}$  醋酸钠的高矿化度盐水中老化 1 周后的岩心先使用高矿化度盐水驱替再换低矿化度盐水驱替, 测量流出物中  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  的浓度, 不同温度下

$\text{CH}_3\text{COO}^-$  的浓度变化如图 3 所示。需要说明的是, 不同温度下总的注入孔隙体积倍数均为 40。从图 3 可以看出, 用高矿化度盐水和低矿化度盐水驱替不含黏土砂岩岩心时, 羧基物质的解吸与温度的升高缺少相关性。可以观察到,  $25^\circ\text{C}$  时  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  的解吸程度比  $70^\circ\text{C}$  时高,  $70^\circ\text{C}$  时比  $90^\circ\text{C}$  时低, 而  $120^\circ\text{C}$  时最低。

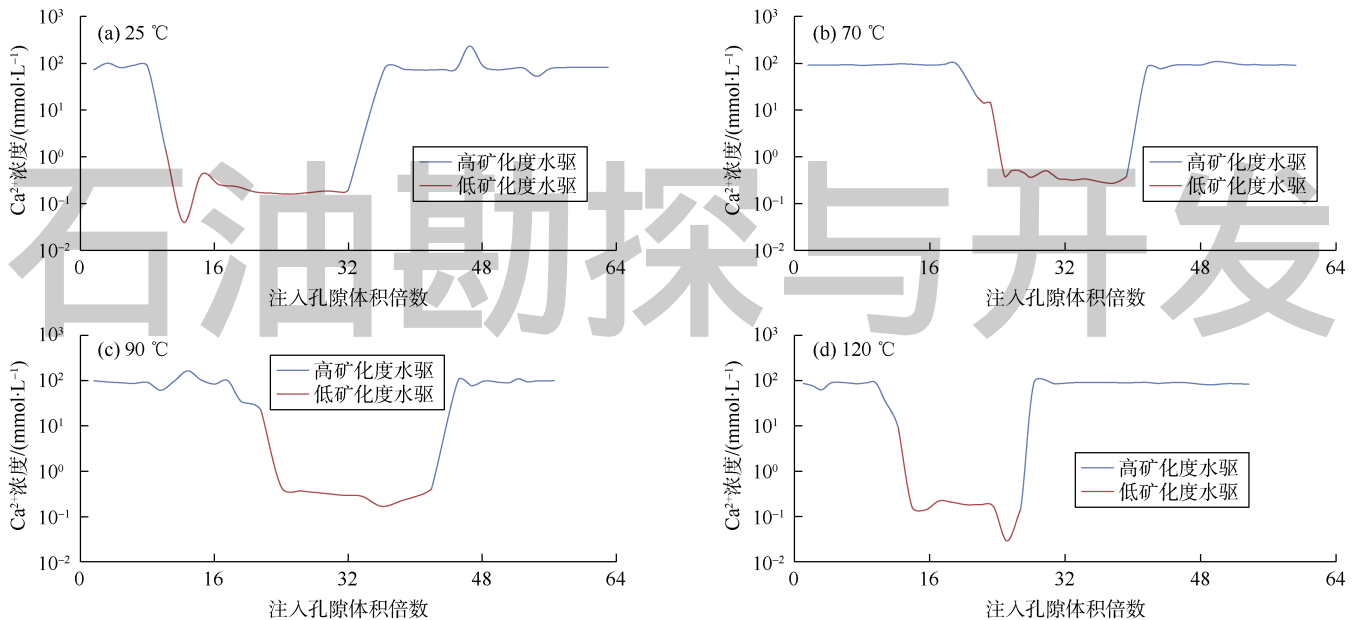


图 2 不同温度下不含黏土砂岩色谱柱流出物中  $\text{Ca}^{2+}$  浓度变化曲线

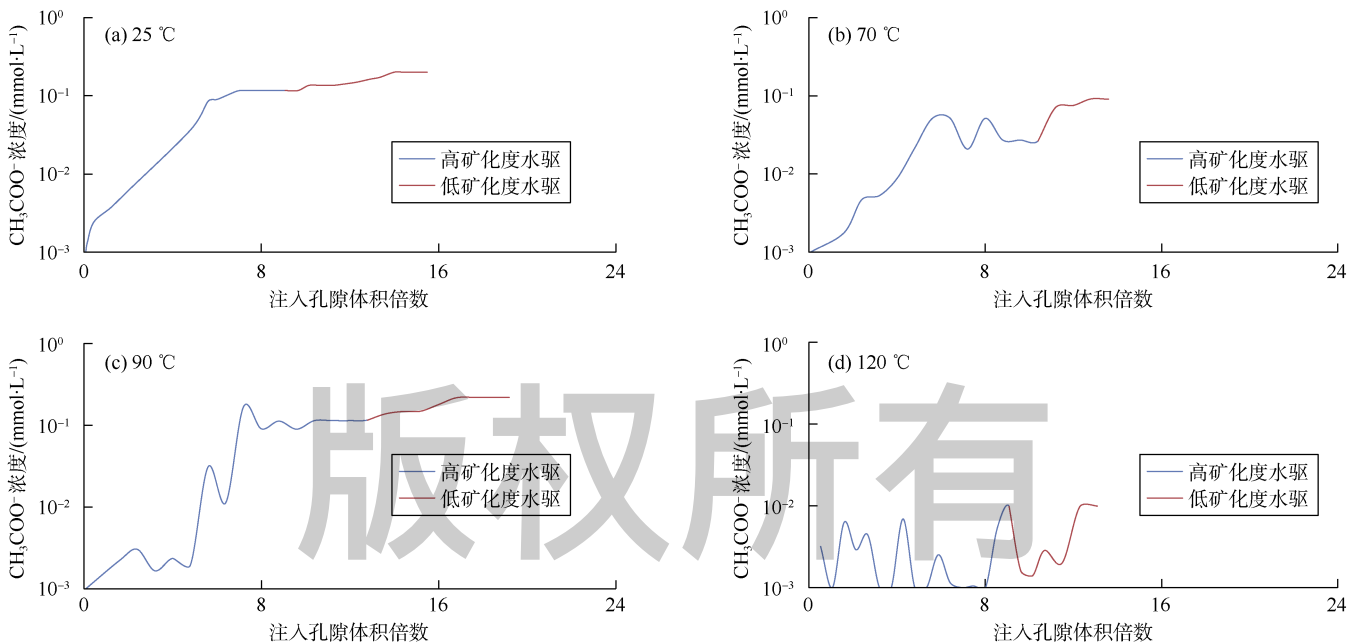


图 3 不同温度下不含黏土砂岩色谱柱流出物中  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  的浓度变化曲线

因为石英表面和羧基物质都是带负电荷的, 所以二者相互排斥。羧基物质以与石英表面形成静电桥接的形式黏结多价阳离子。当低矿化度盐水侵入多孔介

质时, 发生离子交换, 有机络合物被移除, 被未络合阳离子取代, 从而提供了亲水性更强的环境, 进而提高原油采收率。温度为  $25, 70, 90, 120^\circ\text{C}$  时, 使用

高矿化度盐水和低矿化度盐水驱替时色谱柱流出物 pH 值差值分别为 2.51, 2.44, 2.09 和 2.04。可以看出, 随着温度的升高, pH 值差值变小。由图 2 可知, 使用低矿化度盐水驱替不含黏土砂岩岩心时, 25, 70, 90, 120 °C 下, 分别有 0.32, 0.37, 0.32 和 0.16  $\mu\text{mol}$  的  $\text{Ca}^{2+}$  从石英表面解吸。将高矿化度盐水换成低矿化度盐水时, 产生大量的  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ 。由图 3 可知, 温度为 25, 70, 90 °C 时,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  的释放量分别为 10.60%, 8.35% 和 3.80%; 温度为 120 °C 时,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  浓度变化曲线不稳定。观察到的  $\text{Ca}^{2+}$  解吸和  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  分离结果与预期一致, 这证明低矿化度水驱能促进羧酸脱离不含黏土的砂岩从而提高采收率。

### 2.1.2 采收率测试结果

在 25 °C 条件下, 使用高矿化度盐水驱替不含黏土的砂岩岩心, 直到流出物中不含油为止。此时, 采收率是 41.0%。相同温度下, 换用低矿化度盐水驱替, 采收率增加到 45.0%, 增量为 4.0%。之后, 继续使用低矿化度盐水驱替, 并将温度相继升高至 70, 90, 120 °C, 各温度下的采收率分别为 47.0%, 48.5% 和 49.5%。

### 2.1.3 润湿性测量结果

由图 4、图 5 可知, 使用高矿化度盐水和低矿化度盐水驱替不含黏土砂岩岩心时,  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Br}^-$  曲线间区域的面积 ( $A_0$ ) 分别为 0.140 和 0.185。由图 6 可知, 对于完全水湿岩心,  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Br}^-$  曲线间区域的面积 ( $A_H$ ) 为 0.220。用  $A_0$  除以  $A_H$ , 即可求得润湿指数, 以表征砂岩岩心的润湿性<sup>[20]</sup>。润湿指数的取值为 0~1, 完全亲油时为 0, 完全亲水时为 1.0, 中性润湿时为 0.5<sup>[20]</sup>。使用高矿化度盐水驱替时, 不含黏土砂岩岩心润湿指数为 0.63; 使用低矿化度盐水驱替时, 不含黏土砂岩岩心润湿指数为 0.84。这说明低矿化度水驱时砂岩岩心的亲水性增强。

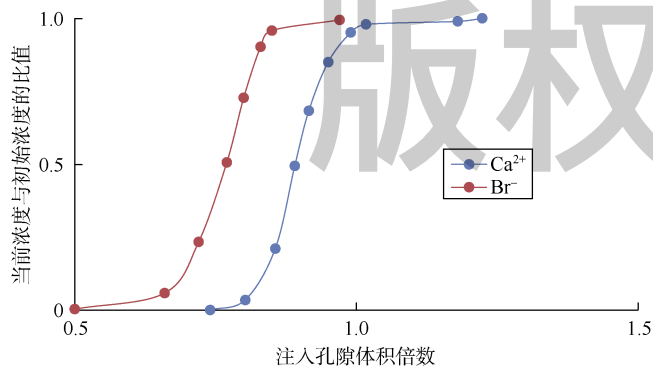


图 4 高矿化度水驱时不含黏土砂岩岩心的  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Br}^-$  浓度变化曲线

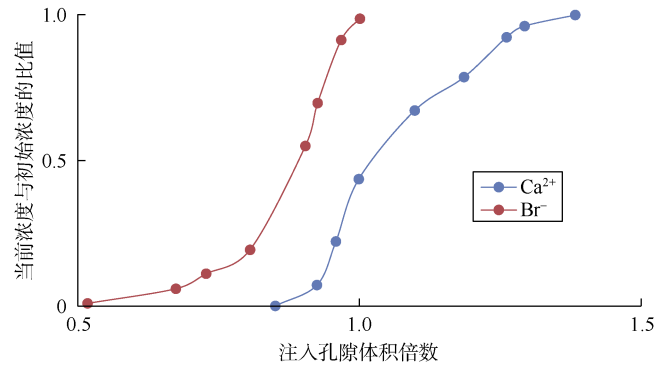


图 5 低矿化度水驱时不含黏土砂岩岩心的  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Br}^-$  浓度变化曲线

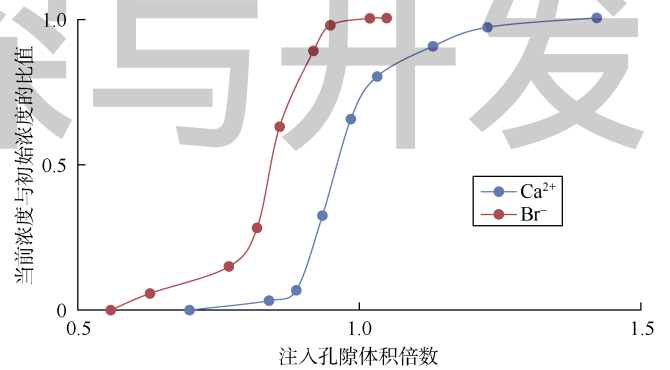


图 6 完全水湿岩心的  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Br}^-$  浓度变化曲线

## 2.2 含黏土的砂岩岩心

对于含黏土的砂岩岩心, 25 °C 下使用高矿化度盐水驱替时, 原油采收率为 41.85%, 流出物 pH 值为 7.14。相同温度下, 换用低矿化度盐水驱替时, 采收率增加到 45.55%, 流出物 pH 值为 8.90。采收率增量为 3.7%, 而对于不含黏土的砂岩岩心这一增量为 4.0%。之后, 继续使用低矿化度盐水驱替, 并将温度相继升高至 70, 90, 120 °C, 各温度下的采收率分别为 48.00%, 49.00% 和 49.70%, 流出物 pH 值分别为 8.78, 8.10 和 8.00。可见, 使用低矿化度盐水驱替不含黏土砂岩岩心的采收率与含黏土砂岩岩心的采收率相差很小。

## 3 结论

使用不含黏土石英岩心样品进行低矿化度水驱实验时, 钙离子解吸量和醋酸根释放量较高, 说明石英表面发生了离子交换, 也证明低矿化度水驱能促进羧酸脱离不含黏土的砂岩从而提高采收率。

低矿化度盐水驱替砂岩时, 即使砂岩中没有黏土, 也能提高采收率。

### 参考文献:

- [1] AKSULU H, HÅMSØ D, STRAND S, et al. Evaluation of

- low-salinity enhanced oil recovery effects in sandstone: Effects of the temperature and pH gradient[J]. *Energy Fuels*, 2012, 26(6): 3497-3503.
- [2] LAGER A, WEBB K J, BLACK C J J, et al. Low salinity oil recovery: An experimental investigation[J]. *Petrophysics*, 2008, 49(1): 28-35.
- [3] LIGTHELM D J, GRONSVELD J, HOFMAN J P, et al. Novel waterflooding strategy by manipulation of injection brine composition[R]. SPE 119835, 2009.
- [4] AUSTAD T, REZAEIDOUST A, PUNTERVOLD T. Chemical mechanism of low salinity water flooding in sandstone reservoirs[R]. SPE 129767, 2010.
- [5] MCGUIRE P L, CHATHAM J R, PASKVAN F K, et al. Low salinity oil recovery: An exciting new EOR opportunity for Alaska's North Slope[R]. SPE 93903-MS, 2005.
- [6] TANG G Q, MORROW N R. Influence of brine composition and fines migration on crude oil brine rock interactions and oil recovery[J]. *Journal of Petroleum Science & Engineering*, 1999, 24(2): 99-111.
- [7] REZAEIDOUST A, PUNTERVOLD T, STRAND S, et al. Smart water as wettability modifier in carbonate and sandstone: A discussion of similarities/differences in the chemical mechanisms[J]. *Energy Fuels*, 2009, 23(9): 4479-4485.
- [8] REZAEIDOUST A, PUNTERVOLD T, AUSTAD T. Chemical verification of the EOR mechanism by using low saline/smart water in sandstone[J]. *Energy Fuels*, 2011, 25(5): 2151-2162.
- [9] NASRALLA R A, BATAWEEL M A, NASR-EL-DIN H A. Investigation of wettability alteration and oil-recovery improvement by low-salinity water in sandstone rock[J]. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 2013, 52(2): 144-154.
- [10] ZHANG P, TWEHEYO M T, AUSTAD T. Wettability alteration and improved oil recovery by spontaneous imbibition of seawater into chalk: Impact of the potential determining ions  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , and  $\text{SO}_4^{2-}$ [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2007, 301(1/2/3): 199-208.
- [11] YOUSEF A A, AL-SALEH S, AL-JAWFI M S. Improved/enhanced oil recovery from carbonate reservoirs by tuning injection water salinity and ionic content[R]. SPE 154076, 2012.
- [12] LAGER A, WEBB K J, COLLINS I R, et al. LoSol™ enhanced oil recovery: Evidence of enhanced oil recovery at the reservoir scale[R]. SPE 113976, 2008.
- [13] BARBER L B, THURMAN E, RUNNELLS D D. Geochemical heterogeneity in a sand and gravel aquifer effect of sediment mineralogy and particle size on the sorption of chlorobenzenes[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 1992, 9(1/2): 35-54.
- [14] ZINN B, HARVEY C F. When good statistical models of aquifer heterogeneity go bad: A comparison of flow, dispersion, and mass transfer in connected and multivariate Gaussian hydraulic conductivity fields[J]. *Water Resources Research*, 2003, 39(3): 1-19.
- [15] HEIDARI P, LI L. Solute transport in low-heterogeneity sand boxes: The role of correlation length and permeability variance[J]. *Water Resources Research*, 2014, 50(10): 8240-8264.
- [16] SALEHIKHOO F, LI L, BRANTLEY S L. Magnesite dissolution rates at different spatial scales: The role of mineral spatial distribution and flow velocity[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, 108: 91-106.
- [17] LI L, SALEHIKHOO F, BRANTLEY S L, et al. Spatial zonation limits magnesite dissolution in porous media[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 126: 555-573.
- [18] WANG L, LI L. Illite spatial distribution patterns dictate Cr(VI) sorption macrocapacity and macrokinetics[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(3): 1374-1383.
- [19] MINYARD M L, BURGOS W D. Hydrologic flow controls on biologic iron(III) reduction in natural sediments[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(4): 1218-1224.
- [20] AL-SAEDI H N, ALHURAISHAWY A K, FLORI R E, et al. Wettability method for sandstone using high-salinity/low-salinity water flooding at residual oil saturation[R]. SPE 190464-MS, 2018.

第一作者简介: AL-SAEDI Hasan (1984-), 男, 伊拉克人, 美国密苏里科学技术大学在读博士研究生, 主要从事低矿化度水驱、提高采收率等方面的研究工作。地址: 1400 N Bishop Ave McNutt Hall, Rolla, MO 65401, USA. E-mail: hnav36@mst.edu

收稿日期: 2018-02-24 修回日期: 2018-07-02

(编辑 胡菁玮)

版权所有